

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 07-287235

(43)Date of publication of application : 31.10.1995

(51)Int.Cl.

G02F 1/1337  
C08G 73/14  
C08L 77/00  
C08L 79/08

(21)Application number : 06-078261

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 18.04.1994

(72)Inventor : EGUCHI TOSHIMASA  
ASAKUMA SUMITOSHI**(54) LIQUID CRYSTAL ORIENTING AGENT AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT USING THE SAME****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To make it possible to obtain an oriented film which is workable at a low temp. and is high in pretilt angle by using a polyamide having a straight chain alkyl structure at the terminal of the molecule and a polyamide acid having an aliphatic tetracarboxylic acid structure as essential components.

**CONSTITUTION:** This liquid crystal orienting agent is composed of the polyamide which is capable of exhibiting the high pretilt angle in spite of low-temp. baking and the polyamide acid which has the aliphatic tetracarboxylic acid structure exhibiting a good adhesion property and electrical characteristics as the essential components. The ratio of the polyamide having the long chain alkyl structure and the polyamino acid having the aliphatic tetracarboxylic acid structure is preferably 0.05/0.95 to 0.95/0.05 by weight in order to attain compatibility of these characteristics. The polyamide is provided with a good effect of suppressing particularly the electric current consumption to a low level by having the aliphatic tetracarboxylic acid structure. As a result, the oriented film which is workable at a low temp. of  $\leq 150^{\circ}\text{C}$ , has the good adhesion property to the substrate and rubbing resistance and exhibits the high pretilt angle is obtd.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-287235

(43) 公開日 平成7年(1995)10月31日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/1337	5 2 5			
C 0 8 G 73/14	N T J			
C 0 8 L 77/00	L Q T			
79/08	L R C			

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平6-78261	(71) 出願人	000002141 住友ベークライト株式会社 東京都品川区東品川2丁目5番8号
(22) 出願日	平成6年(1994)4月18日	(72) 発明者	江口 敏正 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住 友ベークライト株式会社内
		(72) 発明者	朝隈 純俊 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住 友ベークライト株式会社内

(54) 【発明の名称】 液晶配向剤及びこれを用いた液晶表示素子

(57) 【要約】

【構成】 分子末端に直鎖アルキル構造を有するポリアミドと脂肪族テトラカルボン酸構造を有するポリアミド酸とを必須成分とする液晶配向剤。

【効果】 120℃という極めて低温で焼成した場合にも良好な耐ラビング性を示し、工程の低温化が必要なカラーSTN-LCDやカラーアクティブマトリクスLCD、プラスチックパネル又はプラスチックフィルム基板LCDの製造に使用でき特にプラスチック基板STN-LCDの製造に最適な液晶配向剤である。

## 【特許請求の範囲】

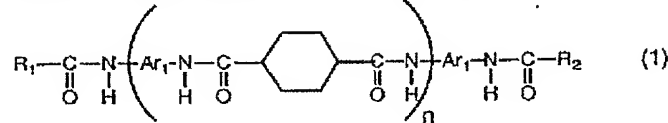
【請求項1】 分子末端に直鎖アルキル構造を有するポリアミドと脂肪族テトラカルボン酸構造を有するポリアミド酸とを必須成分とする液晶配向剤。

【請求項2】 前記ポリアミドが脂肪族ジカルボン酸構造を有するポリアミドである請求項1記載の液晶配向剤 \*

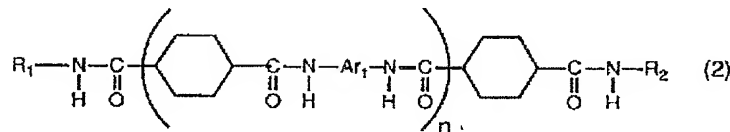
\* 剤。

【請求項3】 前記ポリアミドが一般式(1)又は一般式(2)で表される構造であり、前記ポリアミド酸が一般式(3)で表される構造である請求項2記載の液晶配向剤。

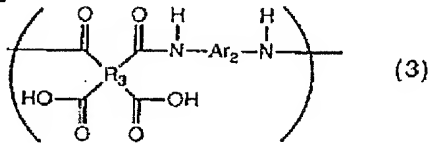
【化1】



【化2】



【化3】



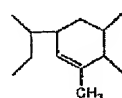
※ 【化4】

20

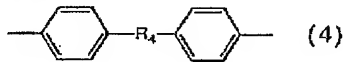
※  
(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は炭素数4以上30以下の直鎖アルキル基を表し、 $R_1$ と $R_2$ は同じであっても異なってもよい。

 $R_3$ は、

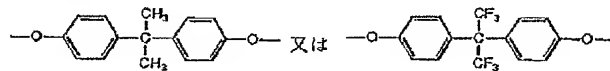
又は



を表す。

 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ は一般式(4)

で表され互いに同じであっても異なってもよく、

 $R_4$ は単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、

を表し同じであっても異なってもよい。)

【請求項4】 一般式(4)中の $R_4$ が $-CH_2-$ で表される請求項3記載の液晶配向剤。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項に記載の液晶配向剤を用いた液晶表示素子

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は液晶表示素子の製造に使用する液晶配向剤に関するものであり、更に詳しくは低温で加工でき基板との密着性と耐ラビング性に優れるとともに高いプレティルト角を発現する液晶配向膜が得られる液晶配向剤に関するものであり、この液晶配向剤を用いた信頼性に優れる液晶表示素子に関するものであ

る。

40 【0002】

【従来の技術】現在、液晶表示素子は、薄型ディスプレイとして広範囲に用いられてきている。一般的に用いられている液晶表示素子は、ツイステッドネマティック(TN)方式とスーパーツイステッドネマティック(STN)方式であるが、これらの液晶表示素子を作製する場合には特公昭62-38689号公報に示されるように透明電極付き基板に挟まれた液晶を基板に対して一定方向に配向させる液晶配向膜が必要である。STN用の液晶配向剤に要求される項目として、液晶分子の配向方向と基板のなす角度、即ちプレティルト角が4～8度とツイステッド

50

ネマティック（TN）型用に比べて高いことが挙げられる。このような高いプレティルト角を得ることができる液晶配向剤としては、特開平1-177514号公報に記載されるようなポリイミド前駆体溶液が挙げられる。

【0003】一般的に、液晶表示素子の基板には0.3mm～1.0mm程度の厚さのガラスが用いられている。近年、液晶表示素子を搭載する電子機器のさらなる薄型化、軽量化のために、基板にポリエチレンテレフタレート（以下、PETと略す。）やポリエーテルスルホン（以下、PESと略す。）、ポリアリレート等のプラスチック基板を用いることが検討され、一部で実用化されはじめてい

る。これらのプラスチック基板を用いることにより、薄型化、軽量化が可能であり、更にプラスチックの特徴であるフレキシビリティを活かして、表示面が曲面であるディスプレイや屈曲性のあるディスプレイを作製することも可能である。

【0004】しかし、このようなプラスチック液晶表示素子を製造するにあたり、これに用いる液晶配向剤に関する問題が生じている。すなわち、プラスチック基板を用いるため、PETで120℃程度、PESやポリアリレートで150℃程度が工程に許容される最高温度となり、焼成温度が200～300℃である前記のようなSTN用液晶配向剤を使用することができないということである。

【0005】一方、200℃以下で焼成可能な液晶配向剤として特開昭61-205924号公報に記載されている可溶性ポリイミドを樹脂成分とする液晶配向剤や特開平5-158047号公報に記載されているシリコーン変性ポリアミド酸を樹脂成分とする液晶配向剤が提案されている。前者は樹脂成分がポリイミド前駆体ではなく、すでにイミド化が完了したポリイミドであるため、溶剤を揮発させれば配向膜が得られるというものである。また後者は、熱イミド化が通常のポリイミド前駆体より進行し易いため、低温での焼成が可能であるというものである。しかし、これらは150～200℃で焼成した場合は十分な性能を発揮するものの、150℃未満の焼成温度では十分なプレティルト角が得られなかったり、安定性が不足で促進試験によりプレティルト角が大きく変化してしまう等の現象が発生することがある。プラスチック液晶表示素子の歩留まりや信頼性についての問題となっている。

【0006】更に、可溶性ポリイミドを樹脂成分とする液晶配向剤を用いると配向膜と基板との密着性が充分でなくラビング工程で配向膜が剥離する場合がある。液晶を一軸配向させるためには配向膜とするポリイミドは直線性の高い剛直な構造が要求されるが、このような構造のポリイミドは150℃以上のガラス転移温度を持ち、これ以下の温度では高い密着性を得ることは本質的に不可能である。一方、シリコーン変性ポリアミド酸を樹脂成分とする液晶配向剤を用いた場合、製膜時のガラス転移温度は低く密着性は良好であるが、150℃未満ではイミ

ド化が充分に進行せず液晶を均一に一軸配向させる配向性を得ることができない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような液晶配向剤の問題点を解決し、150℃以下の低温で加工でき基板との密着性が良好で耐ラビング性に優れるとともに高いプレティルト角を発現する配向膜が得られる液晶配向剤を提供するとともに、この液晶配向剤を用いた歩留まりが高く信頼性に優れる液晶表示素子を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、分子末端に直鎖アルキル構造を有するポリアミドと脂肪族テトラカルボン酸構造を有するポリアミド酸とを必須成分とする液晶配向剤及びこれを用いた液晶表示素子である。

【0009】本発明の液晶配向剤は低温焼成でも高いプレティルト角を発現できる直鎖アルキル構造を有するポリアミドと、良好な密着性と電気特性を示す脂肪族テトラカルボン酸構造を有するポリアミド酸とを必須成分とする液晶配向剤である。これらの特性を両立するためには長鎖アルキル構造を有するポリアミドと脂肪族テトラカルボン酸構造を有するポリアミド酸との比率は重量比で0.05/0.95～0.95/0.05であることが好ましい。

【0010】前述したように一般的には150℃以下の低温焼成が可能な液晶配向剤の樹脂成分は可溶性ポリイミドが用いられているが、可溶性ポリイミドはポリアミド酸とは相溶しないためポリアミド酸と併用することによる密着性の向上は不可能である。一方、本発明のポリアミドとポリアミド酸は良好な相溶性を示し、溶液の状態でも配向膜とした状態でも均一で透明な状態が得られる。

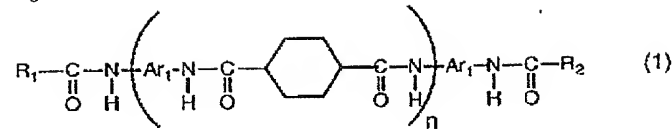
【0011】ポリアミド酸の構造としては、特公昭62-38689号公報に示されるような芳香族テトラカルボン酸構造を有するもののほうが一般的でありこれを用いても良好な密着性は達成できるが、脂肪族テトラカルボン酸構造を有するポリアミド酸に比べ加水分解を受け易いためイミド化が充分進行しない150℃以下で焼成して使用する場合に長期の安定性に欠け、液晶表示素子の信頼性試験において消費電流の増加を起こすという電気特性の問題を発生する場合がある。本発明中の脂肪族テトラカルボン酸構造を有するポリアミド酸を使用した場合これらの問題を発生しない。更に、ポリアミドが脂肪族ジカルボン酸構造を有するものである場合、特に消費電流を低く抑える作用が良好である。これらの構造のうち、ポリアミドが一般式（1）又は一般式（2）で表される構造であり、ポリアミド酸が一般式（3）で表される構造である場合は、特に配向性の安定性に優れ好ましい。

【0012】

【化1】

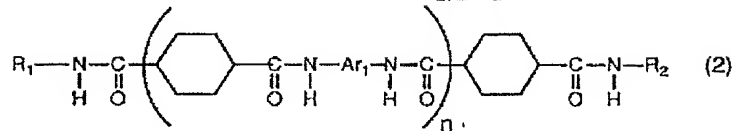
(4)

5



【0013】

\* \* 【化2】

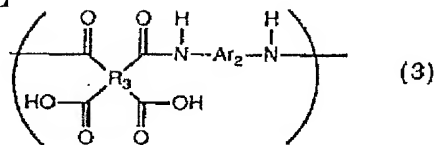


【0014】

※ 【0015】

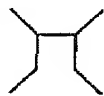
【化3】

【化4】

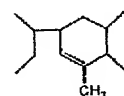


※

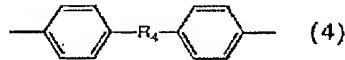
(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は炭素数4以上30以下の直鎖アルキル基を表し、 $R_1$ と $R_2$ は同じであっても異なってもよい。

 $R_3$ は、

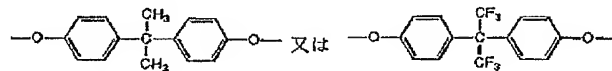
又は



を表す。

 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ は一般式(4)

で表され互いに同じであっても異なってもよく、

 $R_4$ は単結合、 $-O-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、

を表し同じであっても異なってもよい。)

【0016】更に、一般式(4)中の $R_4$ が $-\text{CH}_2-$ で表される場合、これらの中でも特に配向性の安定性に優れる。

【0017】本発明の液晶配向剤中の一般式(1)及び一般式(2)で表されるポリアミドの構造のうち、 $R_1$ 、 $R_2$ の直鎖アルキル基は3度以上の高いプレティルト角を付与するものである。 $R_1$ 、 $R_2$ の炭素数は4以上30以下であり、炭素数が3以下の場合はプレティルト角付与の効果が明確に得られず、また、炭素数が30を越えると液晶の配向性が悪化し、良好な表示が得られなくなる。

【0018】本発明の液晶配向剤中の直鎖アルキル構造を有するポリアミドは、直鎖アルキルカルボン酸又は直鎖アルキルアミンとジカルボン酸とジアミンを極性溶媒中で脱水縮合するか、直鎖アルキルカルボン酸クロライド又は直鎖アルキルアミンとジカルボン酸クロライドとジアミンを極性溶媒中で反応させることにより得ることができる。

【0019】直鎖アルキルカルボン酸、直鎖アルキルカルボン酸クロライド、直鎖アルキルアミンとしては、アルキル鎖長が4以上30以下であることが、前記の理由から好ましい。

【0020】ジカルボン酸の例としては、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,10-ジアミノデカン、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、4,4'-オキシジ安息香酸、4,4'-スルホニルジ安息香酸、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。酸クロライドを用いる場合、の例としては、上記ジカルボン酸に相当するジカルボン酸クロライドを挙げ流ことができるが、これらに限定されるものではない。また、2種以上を同

時に用いることもできる。これらのジカルボン酸成分のうち、脂肪族ジカルボン酸構造を与える1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,10-ジアミノデカン、ドデカン二酸又はその酸クロライドを用いることが好ましく、更には1,4-シクロヘキサンジカルボン酸又はその酸クロライドを用いることがより好ましい。

【0021】本発明においてポリアミドの原料として用いられるジアミンとしては、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、1,3-(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,2-ビス[4,4'-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4,4'-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン等の芳香族ジアミン及び1,2-エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、1,5-ジアミノペンタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,9-ジアミノノナン、1,10-ジアミノデカン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン等の脂肪族ジアミンであるがこれらに限定されるものではない。更に、一般式(1)及び一般式(2)中の $Ar_1$ が一般式(3)となるジアミンである2,2-ビス(4,4'-(4-アミノフェノキシ)フェニル)4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,2-ビス[4,4'-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4,4'-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンであることが良好な軸配向性を得るという点から好ましく、一般式(4)中の $R_4$ が $-CH_2-$ となる4,4'-ジアミノジフェニルメタンである場合がより好ましい。また、本発明においては2種以上のジアミンを用いることも可能である。

【0022】本発明中の脂肪族テトラカルボン酸構造を有するポリアミド酸は、極性溶媒中で脂肪族テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させることにより得ることができる。脂肪族テトラカルボン酸二無水物の例としては、ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフランニル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、ビスシクロ[2,2,2]オクト-7-エン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フランニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、ビスシクロ[2,2,1]ヘプタン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物等が挙げ

られるがこれらに限定されるものではない。また、2種類以上を併用してもかまわない。これらの脂肪族テトラカルボン酸二無水物のうち、ブタンテトラカルボン酸二無水物又は5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフランニル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物を用いることがより好ましい。

【0023】本発明において脂肪族テトラカルボン酸構造を有するポリアミド酸の原料として用いられるジアミンとしては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2,5-ジアミノトルエン、3,5-ジアミノトルエン、2,5-ジアミノキシレン、3,3'-ジメチルベンジジン、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、1,3-(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,2-ビス[4,4'-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4,4'-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1,7-ジアミノペンタン、1,8-ジアミノオクタン等であるがこれらに限定されるものではない。これらのジアミンのうち、4,4'-ジアミノジフェニルメタンを用いる場合がより好ましい。

【0024】本発明中の一般式(1)で表される構造であるポリアミドは、 $R_1$ 、 $R_2$ の構造を持つアルキルカルボン酸又は $R_1$ 、 $R_2$ の構造を持つアルキルカルボン酸クロライドと $H_2N-Ar-NH_2$ で表されるジアミンと1,4-ジアミノシクロヘキサン又はその酸クロライドを反応することにより得ることができる。一般式(2)で表されるポリアミドは前記のアルキルジカルボン酸又はアルキルカルボン酸クロライドの代わりに $R_1$ 、 $R_2$ の構造を持つアルキルジアミンを加えることにより得ることができる。

【0025】液晶配向剤は樹脂成分と溶剤成分から成るが、本発明の液晶配向剤の溶剤成分として好ましいものの例を挙げると、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)とブチルセロソルブの混合溶剤、NMPとエチルカルビトールの混合溶剤、ジメチルアセトアミドとブチルセロソルブの混合溶剤等があるが、これらに限定されるものではない。更に、基板との密着性をより向上させるために、シランカップリング剤やチタン系カップリング剤を微量添加してもよい。

【0026】本発明の液晶配向剤を用いて液晶表示素子を製造する際には、液晶配向剤をフレキソ印刷、スピンコーティング、ディッピング等により透明電極付き基板上に塗布し、100℃～250℃、好ましくは110℃～150℃で焼成した後ラビングする。この基板の周囲にシール剤を印刷したものを対向させスペーサーによってギャップを保持したセルを組み立て、液晶を注入後注入口を封止し、偏光板を張り合わせて液晶表示素子とする。配向膜は焼成後ラビングすることにより配向規制力を発現する

が、ラビング後に焼成温度より高い温度で処理するとその能力が低下する場合がある。そのため、最も高温の工程は配向膜焼成工程であることが好ましい。

【0027】本発明の液晶表示素子に用いる透明電極付き基板には、最も一般的なガラス/ITO基板に比べて耐熱性の低いカラーフィルター付き基板や、更に耐熱性の低いプラスチック基板を用いることができる。プラスチック基板として好ましいものの例を挙げると、ポリエチレンテレフタレート (PETと略)、ポリエーテルスルホン (PES)、ポリカーボネート (PC)、ポリアリレート等があるがこれらに限定されるものではない。

【0028】

【実施例】以下、実施例により詳細を説明するが、本発明はこれらの実施例によって何限定されるものではない。

【0029】(合成例1) 温度計、攪拌機、原料投入口、乾燥窒素ガス導入管を備えた四ツ口セパラブルフラスコ中、4,4'-ジアミノジフェニルメタン19.83g (0.100モル)、亜リン酸トリフェニル62.06g (0.200モル) をN-メチル-2-ピロリドン (NMP) 300gとピリジン75gの混合溶媒中に溶解させる。この系に、原料投入口から1,4-シクロヘキサジカルボン酸16.36g (0.095モル)、塩化リチウム15.0gを投入し、系の温度を100℃に保ちながら5時間攪拌を続けた。続けて原料投入口からラウリン酸2.003g (0.010モル) を投入し系の温度を100℃に保ちながら10時間攪拌を続けた。系の温度を室温に下げ、得られた懸濁液を10リットルのメタノール中に滴下して固形分を濾別した。この固形分をNMP/メタノール系で溶解/再沈を3回繰り返した後80℃で24時間減圧乾燥した。乾燥後の固形分5gをNMPとブチルセロソルブ (BCS) の7対3混合溶剤95gに溶解し濃度5%のポリアミド溶液 (a) を得た。

【0030】(合成例2) 温度計、攪拌機、原料投入口、乾燥窒素ガス導入管を備えた四ツ口セパラブルフラスコ中、2,2-ビス[4,4'-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン41.05 (0.100モル)、トリエチルアミン20.24gをNMP400g中に溶解させる。系の温度を5℃に保ちながら原料投入口からテレフタル酸クロライド19.29g (0.095モル) を投入し、系の温度を5℃に保ちながら2時間攪拌を続け、更に原料投入口からラウリン酸クロライド2.348g (0.010モル) を投入し5℃に保ちながら5時間攪拌を続けた。系の温度を室温にもどし、得られた液を濾過した後10リットルのメタノール中に滴下して固形分を濾別した。この固形分をNMP/メタノール系で再び溶解/再沈を行った後80℃で24時間減圧乾燥した。乾燥後の固形分5gをNMPとBCSの7対3混合溶剤95gに溶解し濃度5%のポリアミド溶液 (b) を得た。

【0031】(合成例3) 温度計、攪拌機、原料投入口、乾燥窒素ガス導入管を備えた四ツ口セパラブルフラスコ中、4,4'-ジアミノジフェニルメタン18.84g (0.095

モル)、ラウリンアミン1.854g (0.010モル) トリエチルアミン20.24gをNMP375g中に溶解させる。系の温度を5℃に下げ、原料投入口から1,4-シクロヘキサジカルボン酸クロライド20.91g (0.100モル) を投入し、系の温度を5℃に保ちながら3時間攪拌を続けた。系の温度を室温に戻し、得られた懸濁液を濾過した。濾液を10リットルのメタノール中に滴下して固形分を濾別した。この固形分をNMP/メタノール系で再び溶解/再沈を行った後80℃で24時間減圧乾燥した。乾燥後の固形分5gをNMPとブチルセロソルブの7対3混合溶剤95gに溶解し濃度5%のポリアミド溶液 (c) を得た。

【0032】(合成例4) 合成例1において、1,4-シクロヘキサジカルボン酸16.36g (0.095モル) を16.87g (0.098モル) に、ラウリン酸2.003g (0.010モル) をステアリン酸1.138g (0.004モル) に代えた以外は同様にして合成を行いポリアミド溶液 (d) を得た。

【0033】(合成例5) 合成例1において、1,4-シクロヘキサジカルボン酸16.36g (0.095モル) を16.70g (0.097モル) に、ラウリン酸2.003g (0.010モル) をパルミチン酸1.539g (0.006モル) に代えた以外は同様にして合成を行いポリアミド溶液 (e) を得た。

【0034】(合成例6) 合成例1において、4,4'-ジアミノジフェニルメタン19.83g (0.100モル) を1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン29.23g (0.100モル) に、1,4-シクロヘキサジカルボン酸16.36g (0.095モル) をアジピン酸13.88g (0.095モル) に代えた以外は同様にして合成を行いポリアミド溶液 (f) を得た。

【0035】(合成例7) 合成例1において、4,4'-ジアミノジフェニルメタン19.83g (0.100モル) を4,4'-ジアミノジフェニルエーテル20.02g (0.100モル) に、1,4-シクロヘキサジカルボン酸16.36g (0.095モル) をコハク酸11.22g (0.095モル) に代えた以外は同様にして合成を行いポリアミド溶液 (g) を得た。

【0036】(合成例8) 合成例3において、ラウリンアミン1.854g (0.010モル) をn-オクチルアミン1.293g (0.010モル) に代えた以外は同様にして合成を行いポリアミド溶液 (h) を得た。

【0037】(合成例9) 温度計、攪拌機、原料投入口、乾燥窒素ガス導入管を備えた四ツ口セパラブルフラスコ中、4,4'-ジアミノジフェニルメタン19.83g (0.100モル) をNMP300g中に溶解させる。この系に、ブタンテトラカルボン酸二無水物19.81g (0.100モル) を投入し乾燥窒素流入下0~10℃で12時間反応しポリアミド酸を合成した。この溶液にNMPとBCSを加え溶剤組成がNMP/BCS=7/3である濃度5%のポリアミド酸溶液 (A) を得た。

【0038】(合成例10) 合成例9において、4,4'-ジアミノジフェニルメタン19.83g (0.100モル) を1,4-テトラメチレンジアミン8.815g (0.100モル) に代えた以外は同様にしてポリアミド酸溶液 (B) を得た。

【0039】(合成例11) 合成例9において、ブタン

テトラカルボン酸二無水物19.81g (0.100モル) を5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラニル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物26.42g (0.100モル) に代えた以外は同様にしてポリアミド酸溶液 (C) を得た。

【0040】(合成例12) 合成例9において、ブタンテトラカルボン酸二無水物19.81g (0.100モル) をシクロブタンテトラカルボン酸二無水物19.61g (0.100モル) に、4,4'-ジアミノジフェニルメタン19.83g (0.100モル) を4,4'-ジアミノジフェニルスルホン24.83g (0.100モル) に代えた以外は同様にしてポリアミド酸溶液 (D) を得た。

【0041】(合成例13) 合成例9において、ブタンテトラカルボン酸二無水物19.81g (0.100モル) をシクロペンタンテトラカルボン酸二無水物21.01g (0.100モル) に、4,4'-ジアミノジフェニルメタン19.83g (0.100モル) を4,4'-ジアミノジフェニルエーテル20.02g (0.100モル) に代えた以外は同様にしてポリアミド酸溶液 (E) を得た。

【0042】(実施例1) 合成例1で得たポリアミド溶液 (a) 50重量部と合成例9で得たポリアミド酸溶液 (A) 50g重量部を混合し、液晶配向剤とした。この液晶配向剤をフレキシ印刷機を用いて面積1cm<sup>2</sup>のITO電極を形成してあるポリエーテルスルホン基板上に印刷し、乾燥機中120℃2時間加熱し基板上に配向膜を形成した。長さ2mmのナイロン糸を静電植毛した直径4cmのラビングロールを用い、毛先押し込み長さ0.5mm、ロール回転数1500rpm、テーブル送り速度10cm/minでラビングを行ったところ、配向膜の傷、剥離は見られなかった。 \*

(表1)

	x	y	x:y	ラビング時傷・剥離	90℃1週間放置前			90℃1週間放置後		
					プレティルト角 [°]	表示性	消費電流 [μA]	プレティルト角 [°]	表示性	消費電流 [μA]
実施例2	(a)	(A)	30/70	無し	4.5	良好	0.5	4.5	良好	0.4
実施例3	(b)	(A)	25/75	無し	6.0	良好	0.9	6.0	良好	1.0
実施例4	(c)	(B)	50/50	無し	5.0	良好	0.5	5.0	良好	0.5
実施例5	(d)	(C)	50/50	無し	4.5	良好	0.5	4.5	良好	0.5
実施例6	(e)	(A)	60/40	無し	4.2	良好	0.6	4.2	良好	0.6
実施例7	(f)	(A)	30/70	無し	4.0	良好	0.6	4.0	良好	0.6
実施例8	(g)	(D)	50/50	無し	5.0	良好	0.7	5.0	良好	0.7
実施例9	(h)	(E)	70/30	無し	7.0	良好	0.8	7.0	良好	0.9

x: 分子末端に直鎖アルキル構造を有するポリアミド  
y: 脂肪族テトラカルボン酸構造を有するポリアミド酸

\* 【0043】この基板2枚を上下でラビング方向が逆並行になるようにして対向させ、50μmのスペーサーを挟み周囲をエポキシ樹脂で封止し、液晶 (メルク社製ZLI-2293) を注入して液晶セルを作製した。この液晶セルを2枚の偏光板間に挟み配向性を観察したところ、ムラや欠陥は見られず良好な配向性を示した。クリスタルローテーション法によりプレティルト角を測定したところ、7度であった。更に液晶セルを90℃の恒温槽中に1週間放置した後同様に配向性とプレティルト角を確認したところ、配向性に変化は見られずプレティルト角は7度であった。

【0044】前記と同様にして配向膜を形成した基板を用いてセルギャップ7μm、ツイスト角240度のSTN方式の液晶表示素子を作製した。この際、シール剤の硬化は120℃で行った。液晶は前記のものにカイラル剤を添加して用いた。この液晶表示素子の非駆動時の表示性を目視で確認したところ、ムラや欠陥は見られず良好であった。この液晶表示素子を33Hz、±5Vの矩形波で駆動した際の消費電流を測定したところ、0.9μAであった。更に、駆動した際の表示性を確認したところ、ムラや欠陥は見られず良好であった。この液晶表示素子を90℃の恒温槽中に1週間放置した後消費電流を同様に測定したところ0.9μAであり、表示性を確認したところムラや欠陥は見られず良好であった。

【0045】(実施例2~9) ポリアミドとポリアミド酸の組み合わせと液晶表示素子のツイスト角を表1のように変更した以外は実施例1と同様に行った。

【0046】

【表1】

【0047】(比較例1) 温度計、攪拌機、原料投入口、乾燥窒素ガス導入管を備えた四ツ口セパラブルフラ

スコ中、ピロメリット酸二無水物17.45g (0.08モル) をNMP200gに分散させる。この系に、滴下ロートをもちい



て1,2-ビス(アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン9.94g(0.04モル)を滴下し、滴下後1時間系の温度を20℃に保ちながら反応させた。つづいて、2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン16.42g(0.04モル)を一気に投入し、20℃に保ちながら5時間攪拌を続けてシリコン変性ポリアミド酸溶液を得た。このシリコン変性ポリアミド酸溶液を樹脂分濃度が5%となるようにNMPとブチルセロソルブの6対4混合溶剤で希釈し液晶配向剤を得た。

【0048】この液晶配向剤を用い、実施例1と同様にして液晶セルを作製した。ラビング時には、若干の傷は認められたが剥離は認められなかった。実施例1と同様にして作製した液晶表示素子の非駆動時の表示性を確認したところ、配向性が不良であり、表示ムラが見られた。

【0049】(比較例2) 温度計、攪拌機、原料投入口、乾燥窒素ガス導入管を備えた四ツ口セパラブルフラスコ中、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラン)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物21.14g(0.08モル)をNMP250gに溶解させる。つづいて、p-フェニレンジアミン8.651g(0.08モル)を一気に投入し、20℃に保ちながら3時間攪拌を続けた。この系にトルエン25gを添加し、乾燥窒素ガス導入管を外して代わりにディーンスターチ還流冷却管を取り付け、系の温度を上昇させる。イミド化に伴って生じる水をトルエンとの共沸により系外へ除去しながら加熱を続け、160~170℃でイミド化を進めて水が生成しなくなった5時間後に反応を終了させた。得られたポリイミドワニス、30リットルのメタノール中に攪拌しながら1時間かけて滴下し、ポリマーを沈澱させ、濾過して固形分のみを回収した後、乾燥機中に70℃で8時間乾燥させた。この可溶性ポリイミド樹脂5重量部をγ-ブチロラクトン95重量部に溶解し液晶配向剤を得た。

【0050】この液晶配向剤を用い、実施例1と同様にして液晶セルを作製したところ、ラビング時に配向膜の剥離が見られた。実施例1と同様にして作製した液晶表示素子の非駆動時の表示性を確認したところ、ラビング時の配向膜の剥離による表示ムラが見られた。

【0051】(比較例3) 合成例1で得たポリアミド溶液(a)を液晶配向剤として用い、実施例1と同様にして液晶セルを作製したところ、ラビング時に配向膜の剥離が見られた。実施例1と同様にして作製した液晶表示素子の非駆動時の表示性を確認したところ、ラビング時の配向膜の剥離による表示不良が見られた。

【0052】(比較例4) 合成例8で得たポリアミド酸溶液(B)を液晶配向剤として用い、実施例1と同様にして液晶セルを作製したところ、ラビング時には、剥離は認められなかった。更に実施例1と同様にして作製した液晶表示素子の非駆動時の表示性を確認したところ、配向性が不良であり、表示ムラが見られた。

【0053】(比較例5) 比較例2において、γ-ブチロラクトン95重量部をNMP95重量部に代えた以外は同様にしてポリイミド溶液を得た。このポリイミド溶液50重量部と合成例7で得たポリアミド酸溶液(A)50重量部を混合して液晶配向剤としたところ、白濁し均一な溶液を得ることができなかった。実施例1と同様にして液晶表示素子を作製するために基板上に塗布・焼成したところ、均一な被膜をえることができなかった。

【0054】(比較例6) 温度計、攪拌機、原料投入口、乾燥窒素ガス導入管を備えた四ツ口セパラブルフラスコ中、2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン32.84g(0.08モル)をNMP200gに溶解させる。つづいて、ピロメリット酸二無水物17.45g(0.08モル)を一気に投入し、20℃に保ちながら5時間攪拌を続けてポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液50重量部と合成例1で得たポリアミド溶液(a)50重量部を混合して液晶配向剤とした。実施例1と同様にしてラビングを行ったところ、配向膜の傷、剥離は見られなかった。

【0055】続いて実施例1と同様にして液晶セルを作製し、プレティルト角の評価を行ったところ、プレティルト角は90℃放置前後とも7度であった。実施例1と同様にして液晶表示素子を作製し、消費電流の評価を行ったところ、90℃放置前が1.2μAで90℃放置後が3.0μAであった。表示性は、90℃放置前には非駆動時、駆動時とも良好であったが、90℃放置後は駆動時に表示不良が発生した。

【0056】実施例1~9では、焼成温度が120℃と極めて低いにもかかわらず耐ラビング性が良好で配向膜の剥離やそれに基づく表示不良が発生しておらず、プレティルト角も4度以上とSTN型LCD用として要求される値を満たし液晶表示素子の表示性及び消費電流も良好であった。また、90℃/1週間の高温放置試験後にもプレティルト角の低下、表示性の低下、消費電流の増加といった性能の劣化はほとんど起こらず、良好であった。

【0057】比較例1では、シリコン変性ポリアミドを樹脂成分とする液晶配向剤を用いたところ、焼成温度が低いと、配向性が不良で良好な表示性が得られなかった。

【0058】比較例2では、可溶性ポリイミドを樹脂成分とする液晶配向剤を用いたところ、密着性が不足でラビング時に剥離を生じ液晶表示素子とした場合にはこれに基づく表示不良を発生し良好な表示が得られなかった。

【0059】比較例3では、芳香族基を有するポリアミドのみを樹脂成分とする液晶配向剤を用いたところ、密着性が不足でラビング時に剥離を生じ液晶表示素子とした場合にはこれに基づく表示不良を発生し良好な表示が得られなかった。

【0060】比較例4では、脂肪族テトラカルボン酸構

造を有するポリアミド酸のみを樹脂成分とする液晶配向剤を用いたところ、焼成温度が低いため、配向性が不良で良好な表示性が得られなかった。

【0061】比較例5では、ポリイミド溶液とポリアミド酸溶液を混合して用いようとしたところ、均一な配向剤を得ることができず、配向膜とした場合にも不均一で使用不可能であった。

【0062】比較例6では脂肪族テトラカルボン酸構造を有するポリアミド酸を用いず芳香族テトラカルボン酸構造を有するポリアミド酸を用いたため、90℃/1週間の高温放置試験前には良好な性能を示したものの、高温放置試験後には消費電流の大幅な増大、駆動時の表示性不

良が発生し、信頼性に問題があった。

【0063】

【発明の効果】本発明の液晶配向剤は、120℃という極めて低温で焼成した場合にも良好な耐ラビング性を示し、工程の低温化が必要なカラーSTN-LCDやカラーアクティブマトリクスLCD、プラスチックパネル又はプラスチックフィルム基板LCDの製造に使用でき特にプラスチック基板STN-LCDの製造に最適な液晶配向剤である。更に、本配向剤を用いた液晶表示素子は、低温での加工において高い歩留まりを実現できるとともに表示性、電気特性の信頼性に優れた液晶表示素子である。